

L8 ANSWER 3 OF 6 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN;

AN 1993-269836 [34] WPIX;

DNC C1993-120364

TI Production of cation type water-soluble polymers for city drains - by adiabatic polymerising of di alkylamino alkyl (meth)acrylate(s) in presence of initiators and (bi)carbonate(s).

DC A14 A97 D15

PA (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

CYC 1

PI JP 05186536 A 19930727 (199334)\* 4p C08F220-34

ADT JP 05186536 A JP 1992-5171 19920114

PRAI JP 1992-5171 19920114

IC ICM C08F220-34

ICS C08F002-44

AB JP 05186536 A UPAB: 19931119

The production of the polymers comprises adiabatic-polymerising (A) monomers containing dialkylaminoalkyl (meth)acrylates, their neutral salts or quaternisation prods. in aqueous solution

in the presence of (B) polymerisation initiators and (C) carbonates and/or bicarbonates in amts. of 0.1-5 pts. (wt) per 100 pts. of (A) at below 95 deg.C.

(A) contain below 95 (0-80) mole. % of comonomers (pref. (meth)acrylamide). (B) are used in amts. of 100-5000 (500-1000) ppm of (A). (C) are used pref. in amts. of 0.5-3 pts. per 100 pts of (A). (A), (B) and (C) are mixed. After the atmos. of the system is replaced with N2, the monomers are adiabatic-polymerised for 0.5-4 hrs. The bulky polymers obtd. are granulated in granular dia. of 0.2-5 (0.5-3)mm and dried at 40-130 (60-110) deg.C until they have a water-content of below 15 (below 10) weight %.

USE/ADVANTAGE - The water-soluble polymers are used as treating agents for city drains. They hardly adhere to the walls of the polymerisers.

In an example, 9230g of aqueous solution of quaternisation prod. of 78% dimethylaminoethyl acrylate, 610g of desalted water and 2160g of aqueous solution

of 3% ammonium carbonate were charged to a polymeriser. 0.2m3 of N2 was introduced into aqueous solution 1000 ppm of 2,2'-azobis (2-amidinopropane)hydrochloride, 20ppm of ammonium persulphate and 14 ppm of ferrous sulphate were added to the system at 20 deg.C. The monomer was polymerised adiabatically for 2 hrs. The polymerisation temperature reached 80 deg.C. (max). The polymer gel was mixed with 6% of polyethylene glycol, granulated in an average particle dia. of 3mm and dried at 80 deg.C. for 2 hrs.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-D09; A09-A; A10-B04; A12-M01; A12-W11E; A12-W11F; A12-W11J; D04-A03

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-186536

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 7 月 27 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/34	MMR	7242-4 J		
2/44	MCQ	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-5171

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 1 月 14 日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 藤井 和洋

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号

三菱化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者 竹之内 三郎

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号

三菱化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者 本田 義秋

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号

三菱化成株式会社黒崎工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 カチオン系水溶性ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ジアルキルアミノアルキルアクリレートなどのカチオン系モノマーを水溶液中で断熱重合するに際し、特定量の炭酸塩および／または重炭酸塩の存在下、重合温度を 95℃以下に保持することを特徴とするカチオン系水溶性ポリマーの製造方法。

【効果】 本発明の方法により製造されるポリマーは重合槽内壁の付着が少なく、回収が容易である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタアクリレートまたはそれらの中和塩もしくは四級化物を含有するモノマーを水溶液中で重合開始剤を用いて断熱重合をするに際し、モノマー100重量部に対し、0.1～5重量部の炭酸塩および／または重炭酸塩の存在下、重合温度を95℃以下に保持して重合することを特徴とするカチオン系水溶性ポリマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカチオン系水溶性ポリマーの製法に関するものであり、詳しくは、特に都市下水用処理剤として用いた場合に優れた濾水及び脱水効果を発揮する水溶性ポリマーの製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタアクリレートまたはそれらの中和塩もしくは四級化物（以下、これらをDAAと総称する）を含有するモノマーを水溶液中で重合して得たカチオン系水溶性ポリマーは、例えば、都市下水用処理剤、製紙用薬剤などとして広く利用されている。

【0003】 このカチオン系水溶性ポリマーの製造方法として、モノマー水溶液を重合開始剤の存在下、攪拌することなく、静置状態で、密閉系内で断熱重合することにより含水ポリマーゲルを得、次いで、これを造粒し、乾燥する方法が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記重合方法では重合後のポリマーは一体化したゲル状の塊状物として得られるので、通常、重合槽の上下を逆転させるなどして含水ポリマーゲルを重合槽から取り出す必要があるが、DAA含有モノマーを重合して得られるカチオン系水溶性ポ

\*リマーは特に粘着性が強いとため重合槽を逆転させてもポリマーゲルが重合槽内壁に付着しなかなか落下せず、ポリマーゲルの回収に長時間を要し生産性の面から問題があった。そこで、従来、重合槽の内壁をフッ素樹脂などの合成樹脂で形成する等の改善策が施されているが、前記カチオン系水溶性ポリマーの場合には未だ十分な方法は見い出されていない。

## 【0005】

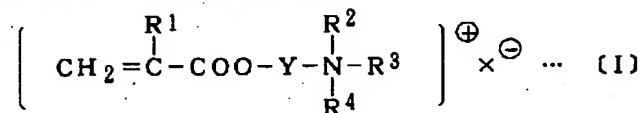
【課題を解決するための手段】 本発明者等はカチオン系水溶性ポリマーの重合槽内壁への付着の防止について鋭意検討した結果、重合時に特定量の炭酸塩および／または重炭酸塩を存在させることにより重合槽内壁への付着を防止でき、重合後の含水ポリマーゲルを簡単に回収することができることを見出し本発明に到達した。

【0006】 すなわち、本発明の要旨は、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタアクリレートまたはそれらの中和塩もしくは四級化物を含有するモノマーを水溶液中で重合開始剤を用いて断熱重合をするに際し、モノマー100重量部に対し、0.1～5重量部の炭酸塩および／または重炭酸塩の存在下、重合温度を95℃以下に保持して重合することを特徴とするカチオン系水溶性ポリマーの製造方法に存する。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるDAAとしては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレートなどのジアルキルアミノアルキルアクリレート及びジアルキルアミノアルキルメタアクリレート並びに下記一般式〔I〕

## 【0008】

## 【化1】



【0009】（式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> は炭素数1～4のアルキル基を示し、R<sup>4</sup> は水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～4のヒドロキシ置換アルキル基またはベンジル基を示し、Yは炭素数2～4のアルキレン基またはヒドロキシ置換アルキレン基を示し、X<sup>-</sup> はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオンまたは炭素数1～8のアルキル基を有するアルキル硫酸イオンを示す）で表される化合物が挙げられる。一般式〔I〕で表される化合物の具体的な例としては、ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはジアルキルアミノアルキルメタアクリレートと塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、ベン

ゼンスルホン酸等との中和塩、および、β-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、β-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムブロマイド、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムモノエチルサルフェート、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、β-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、β-アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムブロマイド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはジアルキ

ルアミノアルキルメタアクリレート等の四級化物が挙げられる。

【0010】なお、DAAとの共重合に供されるモノマーとしては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリロニトリルなどが挙げられるが、好ましくはアクリルアミドまたはメタクリルアミドである。これらのモノマーの割合は、通常95モル%以下の範囲から選ばれるが、好ましくは0~80モル%の範囲であり、特に0~50モル%の範囲が好ましい。

【0011】本発明においてDAA含有モノマー水溶液の重合に使用される重合開始剤の例としては、アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノワレリアン酸などのアゾ系化合物、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の過酸化物質もしくはこれらの過酸化物質と還元剤とを組合せたレッドックス系重合開始剤などが挙げられる。これら重合開始剤の使用量は、モノマーに対して、通常100~5000ppm、好ましくは500~1000ppmである。この使用量があまり少ないと重合を良好に行うことができず、また、あまり多いと高分子量で粘度の高い水溶性ポリマーを得ることができない。

【0012】本発明の特徴は重合を開始する際にDAA含有モノマー水溶液、重合開始剤と共に特定量の炭酸塩および/または重炭酸塩を存在させる点にある。炭酸塩および重炭酸塩としてはアンモニウム塩やアルカリ金属の塩が挙げられ、具体的には炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどが例示される。

【0013】炭酸塩および/または重炭酸塩の使用量はモノマー100重量部に対し0.1~5重量部、好ましくは0.5~3重量部である。使用量が下限未満では本発明の効果が不十分でゲル状のポリマー塊状物が重合槽に付着しやすく、上限を超えると、ゲルの体積増が大となるためモノマー水溶液の仕込みを減らす必要があり生産性も悪化する。また、場合によっては、ポリマーの純度低下による性能低下の要因ともなるので好ましくない。

【0014】重合は、通常、DAA含有モノマーの水溶液に所定量の重合開始剤と炭酸塩および/または重炭酸塩を加え、窒素ガスで系内を曝気した後、密封系内で、通常0.5~4時間、断熱重合する。重合反応が進むにつれて反応熱のため系内温度は上昇する。該温度が上がり残ると生成ポリマーの分子量が低下したり、副反応などによる性能の低下を招く原因となるので、重合温度を95℃以下、好ましくは90℃以下に保持する。そして、重合開始後、温度が上昇しても最高温度が、通常65~95℃、好ましくは70~90℃となるように重合開始温度、モノマー水溶液濃度などを調整する。具体的には、たとえば、15~60重量%のモノマー水溶液で

重合開始温度-5~25℃の条件を設定すればよい。この重合方法により、含水量40~85重量% (固形分15~60重量%)の一体化した含水ポリマーゲルの塊状物が得られる。

【0015】本発明で用いる重合槽としては、通常、合成樹脂製又は合成樹脂ライニングを施したものが望ましく、合成樹脂としては、例えば、四弗化エチレン樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。重合を終えたゲル状のポリマー塊状物を含有する重合槽は通常、重合槽の上下を逆転させ自重により、また、必要に応じて、重合槽内壁とポリマー塊状物の間に水あるいは空気を注入するなどの補助操作を行ない、ポリマー塊状物を落下させ回収することができる。本発明によるポリマー塊状物は落下時間が速く、また、重合槽内壁へのポリマー付着もないので好ましい。

【0016】上述のように回収したポリマー塊状物は常法に従って、例えば、0.2~5mm、好ましくは0.5~3mmの粒径を有する粒状物に造粒したのち、次いで、これを、例えば40~130℃、好ましくは60~110℃の温度で含水量が15重量%以下、好ましくは10重量%以下になるまで乾燥することにより製品化される。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、実施例に限定されるものではない。

実施例1~3

78%のジメチルアミノエチルアクリレート等の四級化水溶液9230gと脱塩水610g及び表-1に示す10%の炭酸塩又は重炭酸塩水溶液2160gを15Lの密閉型重合槽に仕込んだ。窒素ガス0.2m<sup>3</sup>を水溶液中に吹き込み完全に脱気したのち、液温20℃にて先ず、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩1000ppmを添加し、次いで、過硫酸アンモニウム20ppm及び硫酸第1鉄14ppmを順次、添加混合し、密閉状態で放置し、断熱的に重合を行った。この際、重合温度は最高で80℃に達していた。

【0018】2時間後に重合槽の上蓋を外し転倒させ、重合槽内で一体化した含水ポリマーゲルの塊状物の落下時間を測定したところ、表-1に示す結果を得た。さらに、ゲル状のポリマーに、ポリエチレングリコールを6%添加して押出造粒機にて平均粒径3mmに造粒し、次いで、粒状物を80℃の熱風により2時間乾燥処理した。このようにして得た粒状のポリマーにつき、粘度及び不溶解分を測定した結果を表-1に示す。

【0019】比較例1

実施例1において、炭酸塩を添加しないで、実施例1と同様な方法で重合を行なって、落下時間を測定した場合の結果を表-1に示す。

【0020】比較例2, 3

\*す。

実施例1において、炭酸塩の代わりに、硫酸アンモニウム又は硫酸ナトリウムを使用して実施例1と同様な方法で重合を行って、落下時間を測定した結果を表-1に示\*

【0021】

【表1】

表-1

№	添 加 剤	添加量 (%)	落下時間 (分)	粘度 (cP)	不溶解分 (g)
実施例1	炭酸アンモニウム	3	65	27	0.0
実施例2	重炭酸アンモニウム	3	90	28	0.0
実施例3	重炭酸ナトリウム	3	100	26	0.0
比較例1	な し	0	400	20	0.0
比較例2	硫酸アンモニウム	3	500	21	0.0
比較例3	硫酸ナトリウム	3	500	21	0.0

【0022】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られるカチオ

ン系水溶性ポリマーは重合槽内壁への付着が少なく、ポリマーの回収が容易であり、工業上大変有用である。